

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/063888 A1

(51) 国際特許分類: C08L 77/06, C08K 3/32, C08G 69/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019054

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 21 日 (21.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2003-435790  
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP  
特願 2003-435792  
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸山 岳 (MARUYAMA, Gaku) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社内 Fukui (JP). 鈴木 健太 (SUZUKI, Kenta) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社内 Fukui (JP). 伊藤 誠 (ITO, Makoto) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社

内 Fukui (JP). 片寄 一夫 (KATAYOSE, Kazuo) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社内 Fukui (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂組成物

(57) Abstract: A polyamide resin composition which is suitable for use as a material for moldings such as hollow molded containers including gasoline tank materials and beverage bottles, films, and sheets. The polyamide resin composition is regulated so as to have a phosphorus content of 30 to 200 ppm, excluding 200 ppm, and a sodium content/phosphorus content ratio of from 3 to 7 by mole, excluding 3 and 7 by mole. Alternatively, it is regulated so as to have a phosphorus content less than 30 ppm and an alkali metal content less than 45 ppm. Due to this constitution, it is an excellent polyamide resin composition which, during molding, has satisfactory thermal stability and is less apt to cause an increase in filter back pressure.

(57) 要約: 本発明は、ガソリンタンク材、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリアミド樹脂組成物に関するものである。ポリアミド樹脂組成物中のリンの含有量を 30 ppm 以上～200 ppm 未満かつナトリウムの含有量/リンの含有量比を 3 超～7 未満 (モル比) とする、またはリンの含有量を 30 ppm 未満かつアルカリ金属の含有量を 45 ppm 未満ことにより、成形する際の熱安定性に良好で、かつ、フィルター背圧上昇の少ない優れたポリアミド樹脂組成物を提供する。



WO 2005/063888 A1

## 明 細 書

### ポリアミド樹脂組成物

### 技術分野

- [0001] 本発明は、ガソリントank材、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリアミド樹脂組成物に関するものである。また、それらを成形する際の熱安定性に良好で、かつ、色調に優れ、かつ、フィルター背圧上昇の少なく、生産性に優れたポリアミド樹脂組成物に関する。

### 背景技術

- [0002] ポリアミドは物理的、機械的特性に優れていることから中空成形容器、フィルム、シート包装材料、エンジニアプラスチック、繊維などの用途に幅広く使用されている。ナイロン66などの脂肪族ポリアミドが代表例であるが、これら他の、パラキシリレンジアミン(PXDA)やメタキシリレンジアミン(MXDA)などの芳香族ジアミンを原料として用い、吸水性の低減や弾性率の向上などを実現したポリアミドも多数知られている。
- [0003] ポリアミドは、熱に対してポリエステル等より比較的不安定であり、熱劣化や熱酸化劣化によりゲル化や黄変等を起こすことがある。
- [0004] ポリアミドの熱劣化を抑える方法として、ポリアミド中にホスホン酸化合物もしくは亜リン酸化合物およびアルカリ金属を添加する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。
- [0005] ポリアミドの熱劣化を抑える方法として、ポリアミド中にホスフィン酸化合物、亜ホスホン酸化合物、ホスホン酸化合物もしくは亜リン酸化合物およびアルカリ金属を添加するとフェニレンジアミンおよび／またはその誘導体をポリアミドに対して0.01〜2重量%と配合する方法が提案されている(例えば、特許文献2参照)。
- [0006] ポリアミドの融点以下でかつ酸素の存在しない系での熱劣化について防止する方法として、ピロ亜リン酸塩、有機ホスフィン酸のアミド化合物、亜リン酸のモノもしくはジエステルのバリウム塩、オルトリン酸のモノもしくはジエステルの銅塩などを添加する方法が提案されている(例えば、特許文献3、4、5、6参照)。
- [0007] また、メタキシリレンジアミンとアジピン酸からなるポリアミドのゲル化物の防止対策として滑剤、有機リン系安定剤、ヒンダードフェノール類化合物、ヒンダードアミン類化

合物から選ばれた少なくとも1種類以上を0.0005〜0.5重量部添加して検討している(例えば、特許文献7参照)。

これらは、ポリアミド中の三次元化した網状構造のゲル化の防止には効果があるものの、近年、より精密さを求められる用途では樹脂を成形する際に、より目の細かなフィルターが用いられ始めたこともあり、しばしばフィルターが目詰まりし、頻繁にフィルターの交換を余儀なくされるという問題が発生してきた。

特許文献1:特開昭49-45960号公報

特許文献2:特開昭49-53945号公報

特許文献3:特開昭45-11836号公報

特許文献4:特開昭45-35667号公報

特許文献5:特開昭45-12986号公報

特許文献6:特開昭46-38351号公報

特許文献7:特開2001-164109号公報

[0008] 発明が解決しようとする課題

本発明は、ガソリントank材、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリアミド樹脂組成物に関するものである。また、重合する際やそれらを成形する際の熱安定性に良好で、かつ、黄変の程度が少なく色調に優れ、かつ、フィルター背圧上昇が少なく、生産性に優れたポリアミド樹脂を含有することにより、フィルター詰りを低く抑える一方で、重合及び成形時の熱劣化に起因する黄変を生じにくいポリアミド樹脂組成物を提供しようとするものである。

発明を解決するための手段

- [0009] 1. ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン(MXDA)を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸(AA)成分とするポリアミド樹脂組成物であって、背圧上昇係数 $K^*$ について、下記式(1)を満たすことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

$$0 < K^* < 15 \cdots (1)$$

$K^*$ は背圧上昇係数

$K^* = [\Delta P(\text{MPa}) / T(\text{hr})] / [Q(\text{kg/hr}) / S(\text{cm}^2)]$ であり、式中、 $\Delta P(\text{M}$

Pa)は、ギアポンプ二次圧のT時間後の圧力と初期圧との差であり、T(hr)は、ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間であり、Q(kg/hr)は、ポリアミド樹脂組成物の吐出量であり、そしてS(cm<sup>2</sup>)はフィルターの濾過面積であり、フィルター濾過径は20 μmである。

- [0010] 2. 1に記載のポリアミド樹脂組成物であって、背圧上昇係数K\*について、下記式(2)を満たすポリアミド樹脂組成物。

$$0 < K^* < 5 \cdots (2)$$

K\*は背圧上昇係数

$K^* = [\Delta P(\text{MPa}) / T(\text{hr})] / [Q(\text{kg/hr}) / S(\text{cm}^2)]$ であり、式中、 $\Delta P(\text{MPa})$ は、ギアポンプ二次圧のT時間後の圧力と初期圧との差であり、T(hr)は、ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間であり、Q(kg/hr)は、ポリアミド樹脂組成物の吐出量であり、そしてS(cm<sup>2</sup>)はフィルターの濾過面積であり、フィルター濾過径は20 μmである。

- [0011] 3. ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン(MXDA)を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸(AA)成分とするポリアミド樹脂組成物であって、前記記載の組成物中のリン原子(P)とナトリウム原子(Na)の含有量について下記式(3)、(4)を満たすポリアミド樹脂組成物。

$$30 \leq P < 200 \text{ ppm} \cdots (3)$$

$$3.0 < \text{Na} / \text{Pモル比} < 7.0 \cdots (4)$$

- [0012] 4. 3に記載のポリアミド樹脂組成物であって、Co-b値が下記式(5)を満たすポリアミド樹脂組成物。

$$-3 < \text{Co-b} < 10 \cdots (5)$$

- [0013] 5. ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン(MXDA)を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸(AA)成分とするポリアミド樹脂組成物であって、前記記載のポリアミド樹脂組成物のリン原子(P)とアルカリ金属(M)の含有量について下記式(6)、(7)を満たすポリアミド樹脂組成物。

$$0 \leq P < 30 \text{ ppm} \cdots (6)$$

$$0.1 \leq M < 45 \text{ ppm} \cdots (7)$$

(M: Na, Li, Kなどのアルカリ金属種)

- [0014] 6. 5に記載のポリアミド樹脂組成物であって、 $\text{Co-b}$ 値が下記式(8)を満たすポリアミド樹脂組成物。

$$3 < \text{Co-b} < 10 \cdots (8)$$

発明の効果

- [0015] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、成形する際の熱安定性に良好で、かつ、色調に優れ、かつ、フィルター背圧上昇が少ない。本発明は、ガソリントank材、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられ、それらを、生産性に高く製造することが出来る。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 以下、本発明のポリアミド樹脂組成物の実施の形態を具体的に説明する。

本発明に用いられるポリアミド樹脂組成物のジカルボン酸成分として、主にアジピン酸を使用し、その他にセバシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸等を1種もしくは2種以上を任意の割合で使用できる。

- [0017] 本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれるポリアミド樹脂は、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸を含み、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上含む。

- [0018] 前記のポリアミド樹脂組成物のジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミンを使用し、その他にエチレンジアミン、1-メチルエチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4, 4'-アミノヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン類、パラキシリレンジアミン、パラ-ビス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン類が使用できる。

これらジアミンは、1種もしくは2種以上を任意の割合で組み合わせても使用できる。

[0019] 本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれるポリアミド樹脂は、ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミンを含み、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上含む。

[0020] 前記、ジアミン及び、ジカルボン酸以外にも、 $\epsilon$ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類、パラアミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等も共重合成分として使用できる。とりわけ、 $\epsilon$ -カプロラクタムの使用が望ましい。

[0021] 本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれ得る重合体の例としてはポリメタキシリレンアジパミドのような単独重合体、及びメタキシリレンジアミン／アジピン酸／イソフタル酸共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンアジパミド共重合体等が挙げられる。

[0022] 本発明の、背圧係数 $K^*$ は低くかつ好色調のポリアミド樹脂組成物を得るためには、ポリアミド樹脂組成物中の金属等の含有量としては、リン原子(P)とナトリウム原子(Na)が下記式(3)、(4)の範囲を満たすことが好ましい(実施形態A)。

$$30 \leq P < 200 \text{ ppm} \cdots (3) \quad \text{ppmはポリマー1kg当りの量(mg)}$$

$$3.0 < \text{Na}/\text{Pモル比} < 7.0 \cdots (4)$$

[0023] 実施形態Aでのリン原子の含有量Pに関して、下限はより好ましくは40ppm以上、さらに好ましくは50ppm以上である。特に好ましくは60ppm以上、最も好ましくは70ppm以上である。上限としては好ましくは170ppm以下、より好ましくは160ppm以下、さらに好ましくは150ppm以下、特に好ましくは130ppm以下である。リン原子含有量が少なすぎる場合には、熱安定性が低下しやすく、ポリマーの色調を悪化させやすい。また、逆にリン原子の含有量の多すぎる場合には、添加剤にかかる原料費が多くなり、コストアップの一因となったり、フィルターの異物詰りが多くなり、後工程での生産性の低下が懸念される。

[0024] また、Na/Pモル比に関しても、下限はより好ましくは3.5以上、さらに好ましくは4.0以上、特に好ましくは4.5以上である。上限はより好ましくは6.5以下、さらに好ましくは6.0以下、いっそう好ましくは5.5以下である。Na/Pモル比が小さすぎる場

合、粘度上昇が激しく、成形時のゲル化物の混入が多くなる危険性があり、溶融濾過時の背圧上昇を生じやすい。また、逆にNa/Pモル比が大きすぎる場合、重合反応速度が非常に遅くなりやすく、生産性が低下しやすい。

- [0025] さらに、電子材料等に利用される際には、アルカリ金属類を避けたい場合や、リン化合物の表面へのわずかなブリードアウトも避けたい場合がある。このような場合には実施形態の1つとして、本発明のポリアミド中の金属等の含有量としては、リン原子(P)とアルカリ金属(M)が下記式(6)、(7)の範囲を満たすことが好ましい(実施形態B)。

$$0 \leq P < 30 \text{ ppm} \cdots (6) \quad (\text{ppmはポリマー1kg当りの量(mg)})$$

$$0.1 \leq M < 45 \text{ ppm} \cdots (7)$$

(M: Na、Li、Kなどのアルカリ金属種)

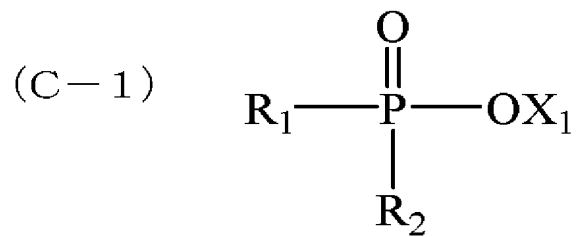
- [0026] 実施形態Bでのリン原子のPに関して、下限はより好ましくは1ppm以上、さらに好ましくは3ppm以上、特に好ましくは5ppm以上である。上限は好ましくは25ppm以下、より好ましくは、20ppm以下、さらに好ましくは15ppm以下、特に好ましくは12ppm以下、最も好ましくは9ppm以下である。また、アルカリ金属含有量Mに関して、下限はより好ましくは1ppm以上、さらに好ましくは3ppm以上、特に好ましくは5ppm以上である。上限は好ましくは40ppm以下、より好ましくは35ppm以下、さらに好ましくは30ppm以下、なおさら好ましくは25ppm以下、いっそう好ましくは20ppm以下、特に好ましくは15ppm以下、とりわけ好ましくは10ppm以下である。また、製造工程において、反応缶の洗浄回数を増やしたり、冷却工程における水をイオン交換を充分に行う必要があったり、原料を溶解させる水においてもイオン交換水、蒸留水の使用が必要となり、コストアップが著しい。リン原子またアルカリ金属の含有量が多すぎる場合には、添加剤にかかる原料費が多くなることによってコストアップの一因となり、そしてまた、フィルター濾過の際にこれらの添加剤に起因するフィルター詰りの発生頻度が高くなることによって生産性が低下しやすい。

- [0027] リン化合物とアルカリ金属化合物含有量の比は、それぞれの含有量が本発明において規定される範囲内である限り、任意の値であり得る。

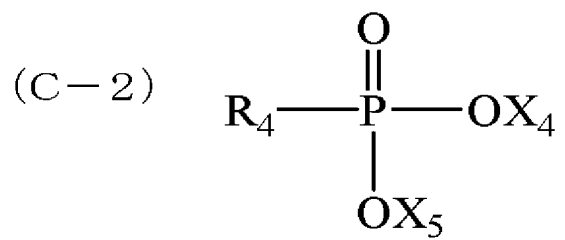
- [0028] 本発明に用いられるポリアミド樹脂組成物中のリン原子を含有する化合物としては、

下記化学式(C-1)～(C-4)で表される化合物が挙げられる。

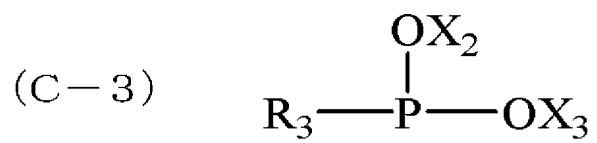
[0029] [化1]



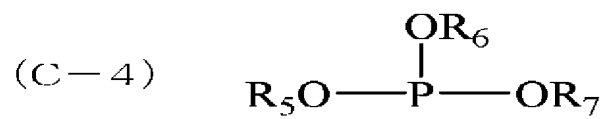
[0030] [化2]



[0031] [化3]



[0032] [化4]

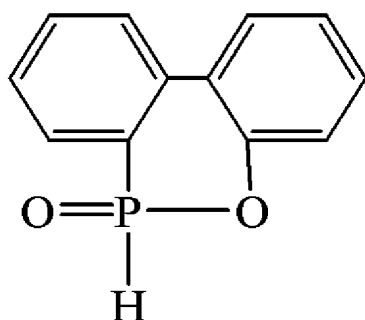




[0033] (ただし、 $R_1$ — $R_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 $X_1$ — $X_5$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアルカリ金属、あるいは各式中の $X_1$ — $X_5$ と $R_1$ — $R_7$ のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい)

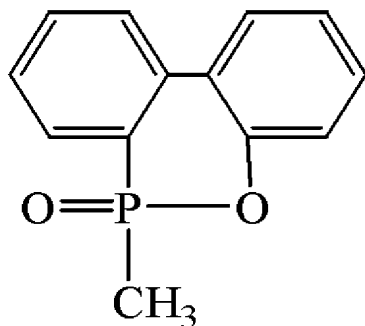
[0034] 化学式(C-1)で表されるホスフィン酸化合物としては、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸エチル、

[0035] [化5]



または

[0036] [化6]



の化合物およびこれらの加水分解物、ならびに上記ホスフィン酸化合物の縮合物などがある。

[0037] 化学式(C-2)で表される亜ホスホン酸化合物としては、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸エチルなどがある。

化学式(C-3)で表されるホスホン酸化合物としてはフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウムなどがある。

化学式(C-4)で表される亜リン酸化合物としては、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸などがある。

[0038] また、本発明のポリアミド樹脂組成物において使用され得るナトリウム金属化合物としては、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムボトキシド、炭酸ナトリウムなどが挙げられるが、とりわけ、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウムを使用するのが好ましい但し、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

[0039] また、アルカリ金属としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、炭酸ナトリウムなどが挙げられるが、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

[0040] 本発明で用いられるポリアミド樹脂組成物に前記リン原子含有化合物を配合するには、ポリアミドの重合前の原料、重合中に添加するかあるいは該重合体に溶融混合してもよい。固相重合の際のポリアミドの熱劣化を防止する目的のためには、重合開始前にリン原子含有化合物を添加しておくことが好ましい。

[0041] また、本発明のポリアミド樹脂組成物をチップに成形した際のカラーb (Co-b) 値が下記式(5)を満たすことが望ましい。

$$-3 < \text{Co-b} < 10 \cdots (5)$$

[0042] 実施形態Aでは、Co-b値の上限は、好ましくは5であり、より好ましくは4であり、さらに好ましくは3であり、特に好ましくは2である。Co-b値が高すぎる場合、ボトル、フィルム、繊維等の後工程の加工時に黄色の着色が目立ち製品としての品位が落ちやすい。また、Co-b値を過度に低くしようとすると、リン原子含有化合物等の安定剤の添加量が多くなりすぎやすく、コスト面で不利に働き、かつ添加剤に起因するフィ

ルター詰りが起こりやすい。Co-b値を上記範囲にするためには、リン原子含有化合物、ナトリウム金属化合物の添加量を適正化すると共に、反応時の温度の上限を270℃以下、好ましくは265℃以下、さらには好ましくは260℃以下にする、反応時の酸素濃度を好ましくは200ppm以下、好ましくは150ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下にする、等の方策を採ることができる。

[0043] また、実施形態Bでは、若干の着色が認められる場合があるが、ポリアミド樹脂組成物をチップに成形した際のカラーb (Co-b) 値が下記式(8)を満たすことが望ましい。

$$3 < \text{Co-b} < 10 \cdots (8)$$

[0044] Co-b値の上限は、好ましくは9であり、より好ましくは8であり、さらに好ましくは7である。特に好ましくは5である。Co-b値を過度に低くしようとすると、リン原子含有化合物等の安定剤の添加量が多くなりすぎやすく、コスト面で不利に働き、かつ添加剤に起因するフィルター詰りが起こりやすい。また、Co-b値が高すぎる場合、ボトル、フィルム、繊維等の後工程の加工時に黄色の着色が目立ちやすく、製品としての概観性能が落ちやすい。カラーb値が5以上10未満の場合には、成形品の概観が黄色味がかかった色調になるので、黄色味がかかった色調になるので、黄色味がかかった外観が許容されない用途の成形品(例えば、外観が白色ー青色の製品)には使用困難であるが、黄色味がかかったがかった外観が好まれるかもしくは許容される用途の成形品(例えば、外観が黄色ー黒色の製品、または、外観性能が要求されない製品)において問題なく使用することが可能であり、産業上重要な意義がある。

[0045] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、ジアミンとジカルボン酸から生成するアミノカルボン酸塩の水溶液を加圧下および常圧下に加熱して反応させる方法あるいは常圧下でジアミンとジカルボン酸を加熱して直接反応させる方法により製造することができる。また、これらの熔融重縮合反応により得られた前記ポリアミドのチップを固相重合することによって、さらに高粘度のポリアミド樹脂組成物を得ることができる。

[0046] 前記のポリアミド樹脂組成物の重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。

[0047] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、背圧上昇係数 $K^*$ について、下記式(1)を満たすことが好ましい。

$$0 < K * < 15 \quad \cdots (1)$$

K\*は背圧上昇係数

$$K * = [\Delta P (\text{MPa}) / T (\text{hr})] / [Q (\text{kg/hr}) / S (\text{cm}^2)]$$

フィルター濾過径は20  $\mu\text{m}$ である。

ポリアミド樹脂組成物を一軸押出機(ヒーター設定温度285℃、平均滞留時間10分)を使用し、溶解させ、ギヤポンプを使用して3〜6g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録し、4hr流した後のその圧力差を下記式にあてはめ、背圧上昇値(K\*)を求めた。

$$K * = [\Delta P (\text{MPa}) / T (\text{hr})] / [Q (\text{kg/hr}) / S (\text{cm}^2)]$$

$\Delta P$  (MPa) : GP二次圧の4hr後の圧力-初期圧

T (hr) : ポリアミド樹脂組成物をフィルターに濾過した時間 (4hr)

Q (kg/hr) : ポリアミド樹脂組成物の吐出量 (3〜6g/min)

S (cm<sup>2</sup>) : フィルターの濾過面積 (1.538cm<sup>2</sup>)

[0048] 背圧上昇値K\*はより好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下、ひととき好ましくは7以下、いっそう好ましくは6以下、特に好ましくは5未満である。

[0049] 背圧上昇係数K\*の下限については、添加剤の配合なしの時のK\*と同じ値にまで下げることが好ましく、添加剤なしの場合のK\*の値が現実的には下限の一つの目安となる。K\*の下限は、特に限定されないが、一つの実施態様では1であり、別の実施態様では1.5であり、さらに別の実施態様では2であり、更なる実施態様では2.5である。

[0050] また、背圧上昇係数K\*が高すぎる場合には、ボトル成形時、フィルム製の膜時などフィルター濾過を必要とする後工程において、詰りの発生頻度が高くなりやすく、生産性の低下によるコストアップとなる可能性が高い。

K\*が5以上15未満の場合には、わずかにフィルターの目詰りが観察されるが、実用上問題となるレベルではなく、十分に本発明の目的を達成することができる。ただし、きわめて長時間の連続生産を行う場合には、目詰りが増大する可能性があり得るので、極めて長時間の連続生産を行う場合にはK\*が5未満であることが好ましい。

- [0051] 背圧上昇値 $K^*$ はより好ましくは4以下、さらに好ましくは3.5以下であり、特に好ましくは3以下である。 $K^*$ が大きすぎる場合、ボトル成形時、フィルム製膜時などフィルター濾過を必要とする後工程において、詰りの発生頻度が高くなりやすく、生産性の低下によるコストアップとなる可能性が高い。
- [0052] 背圧上昇係数 $K^*$ の下限については、この場合であっても添加剤の配合なしの時の $K^*$ と同じ値にまで下げることが好ましく、添加剤なしの場合の $K^*$ の値が現実的には下限の一つの目安となる。 $K^*$ の下限は、特に限定されないが、一つの実施態様では1であり、別の実施態様では1.5であり、さらに別の実施態様では2であり、更なる実施態様では2.5である。

#### 実施例

- [0053] 以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定させるものではない。なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。
- [0054] (1) ポリアミド樹脂組成物の相対粘度(RV)
- 試料0.25gを96%硫酸25mlに溶解し、この溶液10mlをオストワルド粘度管にて20°Cで測定、下式より求めた。
- $$RV = t / t_0$$
- $t_0$  : 溶媒の落下秒数  
 $t$  : 試料溶液の落下秒数
- [0055] (2) ポリアミド樹脂組成物のカラーb
- 日本電色社製、Model 1001DPを使用し測定した。測定方法は、チップをガラス製セルに8分目まで入れた。さらに軽くセルを振り、密に詰めた後、蓋が出来るまでレジンを追加し、蓋をした。チップを詰めたセルを試料台に乗せ、測定した。測定はセルを1回測定するごとにチップを詰め直し3回測定し、その平均を求めた。
- [0056] (3) Pの分析
- 試料を炭酸ソーダ共存下において乾式灰化分解するか、硫酸・硝酸・加塩素酸系または硫酸・加酸化水素水系において湿式分解し、リンを正リン酸とした。次いで、1

mol/L硫酸溶液中においてモリブデン酸塩を反応させて、リンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元して生ずるヘテロポリ青の830nmの吸光度を吸光光度計（島津製作所製、UV-150-02）で測定して比色定量した。

[0057] (4) Na、Liの分析

試料を白金ルツボにて、灰化分解し、6mol/L塩酸を加えて蒸発乾固した。1.2 mol/L塩酸で溶解し、その溶液を原子吸光（島津製作所製、AA-640-12）で定量した。

[0058] (5) 背圧上昇試験

ポリアミド樹脂組成物を一軸押出機（ヒーター設定温度285℃、平均滞留時間10分）を使用し、溶解させ、GPを使用し、3〜6g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20 μmのフィルターで濾過し、GPの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後のその圧力差を下記式にあてはめ、背圧上昇値(K\*)を求めた。

[0059] 
$$K* = [\Delta P(\text{MPa}) / T(\text{hr})] / [Q(\text{kg/hr}) / S(\text{cm}^2)]$$

$\Delta P(\text{MPa})$ : GP二次圧の4hr後の圧力-初期圧

$T(\text{hr})$ : ポリアミド樹脂組成物をフィルターに濾過した時間 (4hr)

$Q(\text{kg/hr})$ : ポリアミド樹脂組成物の吐出量 (3〜6g/min)

$S(\text{cm}^2)$ : フィルターの濾過面積 (8.166cm<sup>2</sup>)

[0060] (実施例および比較例に使用したメタキシリレン基含有ポリアミド(MXD6))およびその共重合体

[0061] 実施例A-1

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積250リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン27.66kg、アジピン酸29.65kgを内温85℃にて調合し、透明な溶液とした。添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  1.37g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  3.71gを投入して15分攪拌した。その溶液を内容積270リットルの反応缶に移送し、缶内温度190℃、缶内圧1.0MPaの条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が235℃になった時点で、缶内圧を60分間かけて常圧に戻した。また、缶内温度についても、徐々に昇温し、260℃にした。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、20分間放置した。その後、

反応缶下部の取り出し口より熔融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.10、CO-b値は3.3であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、冷却後チップを得た。水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=40ppm、Na=134ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させ、ギヤポンプを使用して6g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu$  mのフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は2.5であった。フィルターを確認したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0062] 実施例A-2

ポリアミドの重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  1.71g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 3.97gを投入した以外は実施例A-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.23、CO-b値は3.1であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、冷却後チップを得た。その時の水分率は250ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=50ppm、Na=148ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させ、ギヤポンプを使用して6g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu$  mのフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は3.5であった。フィルターを観察したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0063] 実施例A-3

ポリアミドの重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  3.42g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 6.62gを投入した以外は実施例A-1と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度(RV):2.15、CO-b値は-0.8であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Co-b値=-1.1、水分率は200ppmであった。また、リン原

子、ナトリウム原子の残存量は $P=100\text{ppm}$ 、 $\text{Na}=260\text{ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させ、ギヤポンプを使用して $3\text{g}/\text{min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は14であった。フィルターを確認したところ、目詰りがわずかに観察されたが、実用上問題とならないレベルであった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0064] 実施例A-4

ポリアミドの溶融重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  3.42g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  7.95gを投入した以外は実施例A-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.10、CO-b値は-0.9であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温 $120^\circ\text{C}$ 、12hrで乾燥させ、さらに内温 $180^\circ\text{C}$ で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Co-b値=-1.3、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量は $P=100\text{ppm}$ 、 $\text{Na}=297\text{ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して $3\text{g}/\text{min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は7.8であった。フィルターを確認したところ、目詰りがわずかに観察されたが、実用上問題とならないレベルであった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0065] 実施例A-5

ポリアミドの溶融重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  3.42g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  10.59gを投入した以外は実施例A-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.12、CO-b値は1.0であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温 $120^\circ\text{C}$ 、12hrで乾燥させた。その時のリン原子、ナトリウム原子の残存量は $P=100\text{ppm}$ 、 $\text{Na}=371\text{ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して $6\text{g}/\text{min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記



録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は3.7であった。フィルターを確認したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0066] 実施例A-6

ポリアミドの溶融重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  3.42g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  10.59gを投入した以外は実施例A-1と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度(RV):2.12、CO-b値は1.0であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Co-b値=2.0、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=100ppm、Na=371ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は4.5であった。フィルターを確認したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0067] 実施例A-7

ポリアミドの溶融重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  5.13g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  を15.89gを投入した以外は実施例A-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.15、CO-b値は-0.8であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.50、Co-b値=1.5、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=150ppm、Na=557ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は5.2であった。フィルターを確認したところ、目詰りがわずかに観察されたが、実用上問題とならないレベルであった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

## [0068] 実施例A-8

ポリアミドの熔融重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  6.50g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ を25.16gを投入した以外は実施例A-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.15、CO-b値は3.5であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.10、Co-b値=2.5、水分率は250ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=190ppm、Na=846ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して6g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20 $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は4.0であった。フィルターを確認したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

## [0069] 実施例A-9

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積250リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン27.66kg、アジピン酸26.41kg、テレフタル酸3.34kgを内温100℃にて調合し、透明な溶液とした。添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  5.13g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ を13.91gを投入して15分攪拌した。その溶液を内容積270リットルの反応缶に移送し、缶内温度190℃、缶内圧1.0MPaの条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が235℃になった時点で、缶内圧を60分間かけて常圧に戻した。また、缶内温度についても、徐々に昇温し、260℃にした。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、20分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より熔融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.35、CO-b値は4.9であった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=150ppm、Na=501ppmであった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃にて乾燥させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.35、Co-b値は4.9水分率は250ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20

$\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は14であった。 フィルターを確認したところ、目詰りがわずかに観察されたが、実用上問題とならないレベルであった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0070] 実施例A-10

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積250リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン27.66kg、アジピン酸26.41kg、シクロヘキサンジカルボン酸3.45kgを内温100℃にて調合し、透明な溶液とした。添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  5.13g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ を13.91gを投入して15分攪拌した。その溶液を内容積270リットルの反応缶に移送し、缶内温度190℃、缶内圧1.0MPaの条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が235℃になった時点で、缶内圧を60分間かけて常圧に戻した。また、缶内温度についても、徐々に昇温し、260℃にした。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、20分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より熔融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.3、CO-b値は-3.1であった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=150ppm、Na=501ppmであった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃にて乾燥させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.30、Co-b値は-2.3、水分率は250ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して6g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は12であった。 フィルターを確認したところ、目詰りがわずかに観察されたが、実用上問題とならないレベルであった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0071] 実施例B-1

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積250リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン27.66kg、アジピン酸29.65kgを

内温85℃にて調合し、透明な溶液とした。添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.07g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  0.17gを投入して15分攪拌した。その溶液を内容積270リットルの反応缶に移送し、缶内温度190℃、缶内圧1.0MPaの条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が235℃になった時点で、缶内圧を60分間かけて常圧に戻した。また、缶内温度についても、徐々に昇温し、260℃にした。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、20分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より熔融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.10、CO-b値は5.5であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。そのときのRVは2.65、Co-bは6.5、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=1ppm、Na=1ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させ、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20 $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は3.0であった。フィルターを確認したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0072] 実施例B-2

ポリアミドの重合方法は添加剤以外は実施例B-1と同様に行った。ただし、冷却工程で使用する水からのナトリウムを意図的に樹脂中に残存させて、そのナトリウムの添加剤としての効果を評価した。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.15、CO-b値は7.8であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Co-bは7.8、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=0ppm、Na=0.1ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させ、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20 $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は2.2であった。フィルターを観察した

ところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0073] 実施例B-3

ポリアミドの重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.33g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0.86gを投入した以外は実施例B-1と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度(RV): 2.15、CO-b値は5.6であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120°C、12hrで乾燥させ、さらに内温180°Cで固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Co-b値=6.2、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=5ppm、Na=5ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させ、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は3.9であった。

フィルターを確認したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0074] 実施例B-4

ポリアミドの溶融重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.54g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0.59gを投入した以外は実施例B-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV): 2.15、CO-b値は5.3であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120°C、12hrで乾燥させ、冷却後チップを得た。その時の水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=9ppm、Na=9ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して6g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は4.6であった。フィルターを確認したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0075] 実施例B-5

ポリアミドの溶融重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  2.6g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0

．9gを投入した以外は実施例B-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.15、CO-b値は3.5であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Co-b値は3.6。水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=15ppm、Na=15ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu$  mのフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は3.7であった。フィルターを確認したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0076] 実施例B-6

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積250リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン27.66kg、アジピン酸26.41kg、テレフタル酸3.34kgを内温100℃にて調合し、透明な溶液とした。添加剤としてNaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O 1.54g、CH<sub>3</sub>COONaを0.8gを投入して15分攪拌した。その溶液を内容積270リットルの反応缶に移送し、缶内温度190℃、缶内圧1.0MPaの条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が235℃になった時点で、缶内圧を60分間かけて常圧に戻した。また、缶内温度についても、徐々に昇温し、260℃にした。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、20分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より溶融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.2、CO-b値は7.9であった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=9ppm、Na=10ppmであった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃にて乾燥させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.25、Co-b値は9.9、水分率は250ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu$  mのフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は3.8であった。フィルターを確認したところ、目詰りは無

かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0077] 実施例B-7

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積250リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン27.66kg、アジピン酸26.41kg、シクロヘキサンジカルボン酸3.45kgを内温100℃にて調合し、透明な溶液とした。添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  1.54g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ を0.8gを投入して15分攪拌した。その溶液を内容積270リットルの反応缶に移送し、缶内温度190℃、缶内圧1.0MPaの条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が235℃になった時点で、缶内圧を60分間かけて常圧に戻した。また、缶内温度についても、徐々に昇温し、260℃にした。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、20分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より熔融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.3、CO-b値は6.6であった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=9ppm、Na=10ppmであった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃にて乾燥させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.30、Co-b値は6.9、水分率は250ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して6g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20 $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は2.8であった。フィルターを確認したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0078] 実施例B-8

ポリアミドの熔融重合方法は添加剤として $\text{H}_3\text{PO}_2$  0.53g、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  1.5gを投入した以外は実施例B-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.15、CO-b値は9.2であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.67、Co-b値=9.4、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウ

ム原子の残存量は $P=5\text{ppm}$ 、 $\text{Na}=0.1\text{ppm}$ 、 $\text{Li}=5\text{ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して $3\text{g}/\text{min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は2.2であった。フィルターを確認したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0079] 実施例B-9

ポリアミドの溶融重合方法は添加剤として $\text{H}_3\text{PO}_2$  0.53g、 $\text{KOH}$  0.8gを投入した以外は実施例B-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.10、CO-b値は8.9であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温 $120^\circ\text{C}$ 、12hrで乾燥させ、さらに内温 $180^\circ\text{C}$ で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.62、Co-b値=9.2、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量は $P=5\text{ppm}$ 、 $\text{Na}=0.1\text{ppm}$ 、 $\text{K}=5\text{ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して $3\text{g}/\text{min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は3.8であった。フィルターを確認したところ、目詰りは無かった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0080] 参考例1

ポリアミドの重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.86g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  2.65gを投入した以外は実施例A-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.11、CO-b値は5.0であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温 $120^\circ\text{C}$ 、12hrで乾燥させ、冷却後チップを得た。その時の水分率は250ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量は $P=25\text{ppm}$ 、 $\text{Na}=93\text{ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して $6\text{g}/\text{min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は4.5であった。フィルターを確認したところ、目詰りが観察された。得られた押



出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0081] 参考例2

ポリアミドの重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  5.1g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  4.0gを投入した以外は実施例1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.15、CO-b値は3.4であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Co-b値=3.8、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=30ppm、Na=45ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は6.0であった。

フィルターを確認したところ、目詰りがわずかに観察されたが実用上問題とならないレベルであった。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物が観察されなかった。

[0082] 比較例1

ポリアミドの重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  6.84g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ を10.59gを投入した以外は実施例A-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV):2.15、CO-b値は-2.2であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Co-b値=-2.9、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=200ppm、Na=440ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は20であった。フィルターを確認したところ、目詰りが観察された。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

[0083] 比較例2

ポリアミドの重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  4.55g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  3.52gを投入した以外は実施例A-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV): 2.15、CO-b値は-1.0であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Co-b値=-1.7、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=133ppm、Na=190ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は29であった。フィルターを確認したところ、目詰りが観察された。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物が観察された。

[0084] 比較例3

ポリアミドの重合方法は添加剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  5.13g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  3.42gを投入した以外は実施例A-1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV): 2.15、CO-b値は-1.0であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃、12hrで乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Co-b値=-1.5、水分率は200ppmであった。また、リン原子、ナトリウム原子の残存量はP=100ppm、Na=220ppmであった。そのポリアミド樹脂組成物を一軸押出機を使用し、溶解させて、ギヤポンプを使用して3g/minで一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径20  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数(K\*)は17であった。フィルターを確認したところ、目詰りが観察された。得られた押出成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物が観察された。

[0085] 表1

	ジカルボン酸/ジアミン (モル%)	P 原子 (ppm)	アルカリ金属原(M)		M/P モル比	RV	カラー b	背圧上 昇係数 K	フィルター 目詰り	熱劣化 の状態
			種類	(ppm)						
実施例 a-1	AA//MXDA 100//100	40	Na	4.5	4.5	2.10	3.3	2.5	◎	○
実施例 a-2	AA//MXDA 100//100	50	Na	4.0	4.0	2.23	3.1	3.5	◎	○
実施例 a-3	AA//MXDA 100//100	100	Na	3.5	3.5	2.65	-1.1	14	○	○
実施例 a-4	AA//MXDA 100//100	100	Na	4.0	4.0	2.65	-1.3	7.8	○	○
実施例 a-5	AA//MXDA 100//100	100	Na	5.0	5.0	2.12	1.0	3.7	◎	○
実施例 a-6	AA//MXDA 100//100	100	Na	5.0	5.0	2.65	2.0	4.5	◎	○
実施例 a-7	AA//MXDA 100//100	150	Na	5.0	5.0	2.50	1.5	5.2	○	○
実施例 a-8	AA//MXDA 100//100	190	Na	6.0	6.0	2.1	2.5	4.0	◎	○
実施例 a-9	AA/TPA//MXDA 90/10//100	150	Na	4.5	4.5	2.35	4.9	14	○	○
実施例 a-10	AA/CHDA//MXDA 90/10//100	150	Na	4.5	4.5	2.30	-2.3	12	○	○
実施例 b-1	AA//MXDA 100//100	1	Na	1	—	2.65	6.5	3.0	◎	○
実施例 b-2	AA//MXDA 100//100	0	Na	0.1	—	2.65	7.8	2.2	◎	○
実施例 b-3	AA//MXDA 100//100	5	Na	5	—	2.65	6.2	3.9	◎	○
実施例 b-4	AA//MXDA 100//100	9	Na	9	—	2.15	5.3	4.6	◎	○
実施例 b-5	AA//MXDA 100//100	15	Na	15	—	2.65	3.6	4.5	◎	○
実施例 b-6	AA/TPA//MXDA 90/10//100	9	Na	10	—	2.25	9.9	3.8	◎	○
実施例 b-7	AA/CHDA//MXDA 90/10//100	9	Na	10	—	2.30	6.9	2.8	◎	○
実施例 b-8	AA//MXDA 100//100	5	Li Na	5 0.1	—	2.67	9.4	2.2	◎	○
実施例 b-9	AA/TPA//MXDA 90/10//100	5	K Na	5 0.1	—	2.62	9.2	3.8	◎	○
参考例 1	AA//MXDA 100//100	25	Na	93	5.0	2.11	5.0	4.5	◎	○
参考例 2	AA//MXDA 100//100	30	Na	45	—	2.65	3.8	6.0	○	○
比較例 1	AA//MXDA 100//100	200	Na	3.0	3.0	2.65	-2.9	20	×	○
比較例 2	AA//MXDA 100//100	133	Na	2.0	2.0	2.61	-1.7	29	×	×
比較例 3	AA//MXDA 100//100	100	Na	3.0	3.0	2.65	-1.5	17	×	×

AA:アジピン酸

TPA:テレフタル酸

CHDA:1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸

MXDA:メタキシリレンジアミン

Co-b値は乾燥及び固相重合後の値

フィルター目詰:

◎目詰りが観察されない

○目詰りがわずかに観察されるが実用上問題とならないレベルである

×目詰りが観察される

熱劣化の状態:

○ゲル化物が観察されない

×ゲル化物が観察される

産業上の利用可能性

[0087] 本発明のポリアミド樹脂組成物は、成形する際の熱安定性に良好で、かつ、色調に優れ、かつ、フィルター背圧上昇が少ない。本発明は、ガソリントank材、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられ、それらを、生産性に高く製造することが出来る。

## 請求の範囲

- [1] ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン(MXDA)を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸(AA)成分とするポリアミド樹脂組成物であって、背圧上昇係数 $K^*$ について、下記式(1)を満たすことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

$$0 < K^* < 15 \cdots (1)$$

$K^*$ は背圧上昇係数

$K^* = [\Delta P(\text{MPa}) / T(\text{hr})] / [Q(\text{kg/hr}) / S(\text{cm}^2)]$ であり、式中、 $\Delta P(\text{MPa})$ は、ギアポンプ二次圧のT時間後の圧力と初期圧との差であり、 $T(\text{hr})$ は、ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間であり、 $Q(\text{kg/hr})$ は、ポリアミド樹脂組成物の吐出量であり、そして $S(\text{cm}^2)$ はフィルターの濾過面積であり、フィルター濾過径は $20 \mu\text{m}$ である。

- [2] 請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物であって、背圧上昇係数 $K^*$ について、下記式(2)を満たすポリアミド樹脂組成物。

$$0 < K^* < 5 \cdots (2)$$

$K^*$ は背圧上昇係数

$K^* = [\Delta P(\text{MPa}) / T(\text{hr})] / [Q(\text{kg/hr}) / S(\text{cm}^2)]$ であり、式中、 $\Delta P(\text{MPa})$ は、ギアポンプ二次圧のT時間後の圧力と初期圧との差であり、 $T(\text{hr})$ は、ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間であり、 $Q(\text{kg/hr})$ は、ポリアミド樹脂組成物の吐出量であり、そして $S(\text{cm}^2)$ はフィルターの濾過面積であり、フィルター濾過径は $20 \mu\text{m}$ である。

- [3] ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン(MXDA)を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸(AA)成分とするポリアミド樹脂組成物であって、前記記載の組成物中のリン原子(P)とナトリウム原子(Na)の含有量について下記式(3)、(4)を満たすポリアミド樹脂組成物。

$$30 \leq P < 200 \text{ppm} \cdots (3)$$

$$3.0 < \text{Na} / \text{P} \text{モル比} < 7.0 \cdots (4)$$

- [4] 請求項3に記載のポリアミド樹脂組成物であって、Co-b値が下記式(5)を満たすポリアミド樹脂組成物。

$$-3 < \text{Co-b} < 10 \cdots (5)$$

- [5] ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン(MXDA)を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸(AA)成分とするポリアミド樹脂組成物であって、前記記載のポリアミド樹脂組成物のリン原子(P)とアルカリ金属(M)の含有量について下記式(6)、(7)を満たすポリアミド樹脂組成物。

$$0 \leq P < 30 \text{ppm} \cdots (6)$$

$$0.1 \leq M < 45 \text{ppm} \cdots (7)$$

(M: Na、Li、Kなどのアルカリ金属種)

- [6] 請求項5に記載のポリアミド樹脂組成物であって、Co-b値が下記式(8)を満たすポリアミド樹脂組成物。

$$3 < \text{Co-b} < 10 \cdots (8)$$

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019054

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L77/06, C08K3/32, C08G69/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L77/00-77/12, C08K3/00-13/08, C08G69/00-69/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-234021 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 29 August, 2000 (29.08.00), Claim 1; Par No. [0034] & EP 1029883 A1 & US 6303741 B1	1, 2
X	JP 2000-345031 A (Ube Industries, Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Par Nos. [0009], [0020] (Family: none)	1, 2
X	JP 2003-212992 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claim 1; Par No. [0036] (Family: none)	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
31 January, 2005 (31.01.05)

Date of mailing of the international search report  
22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019054

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-105095 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 09 April, 2003 (09.04.03), Claim 1; Par Nos. [0005] to [0007] (Family: none)	1-6
X	JP 49-45960 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 May, 1974 (02.05.74), Claims; page 3, upper right column, lines 4 to 7 & US 3872055 A	1-6
X	JP 49-53945 A (Toyobo Co., Ltd.), 25 May, 1974 (25.05.74), Claims; page 4, upper left column, lines 9 to 12 (Family: none)	1-6
X	JP 2003-291938 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claim 1 (Family: none)	5,6
A	JP 2003-252986 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-6



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L77/06, C08K3/32, C08G69/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L77/00-77/12, C08K3/00-13/08,  
C08G69/00-69/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-234021 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2000.08.29, 請求項1, 【0034】 & EP 10 29883 A1 & US 6303741 B1	1, 2
X	JP 2000-345031 A (宇部興産株式会社) 2000.12.12, 【0009】, 【0020】 (ファミリー なし)	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
31.01.2005

国際調査報告の発送日  
22.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
加賀 直人

4 J 3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2003-212992 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003. 07. 30, 請求項1, 【0036】 (ファミリーなし)	1, 2
X	J P 2003-105095 A (三菱エンジニアリングプラス チックス株式会社) 2003. 04. 09, 請求項1, 【000 5】 - 【0007】 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 49-45960 A (東洋紡績株式会社) 1974. 05. 02, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄4-7行 & US 3872055 A	1-6
X	J P 49-53945 A (東洋紡績株式会社) 1974. 05. 25, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄9-12行 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 2003-291938 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003. 10. 15, 請求項1 (ファミリーなし)	5, 6
A	J P 2003-252986 A (東洋紡績株式会社) 2003. 09. 10, 請求項1-2 (ファミリーなし)	1-6